

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-159435

(43)Date of publication of application : 02.07.1988

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 61-306577

(71)Applicant : TOSOH CORP
TOUSOO SASUTEMILE KK

(22)Date of filing : 24.12.1986

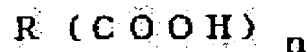
(72)Inventor : INOUE HIROSHI
KATO RIICHI
EMURA TOKUAKI

(54) PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compound economically by recovering polymerization aids in good efficiency, by reacting a dihaloaromatic compound with a sulfur source in a solvent and passing the product through three specified steps.

CONSTITUTION: A reaction mixture is obtained by reacting a dihaloaromatic compound (A) (e.g., p-dichlorobenzene) with a sulfur source (B) in an amount to give a B to A molar ratio of 1.00:0.95W1.10 (e.g., sodium sulfide) in the presence of 0.05W3mol, per mol of component A, of an alkali metal salt (C) of a carboxylic acid of the formula (wherein R is a 1W20C organic group and n 1) and having a solubility in ethanol at 20° C 3g/100ml in an organic amide solvent (D) (e.g., N-methyl-2-pyrrolidone) in such an amount that the polymer concentration of the formed solution is 5W60wt%. Component D is recovered from the mixture, and the residual mixture based on the polymer, component C and salts formed is acidified and washed with ethanol. The carboxylic acid is recovered from the ethanol washings by distilling off the ethanol.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-159435

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 G 75/02

識別記号

NTW

庁内整理番号

8016-4J

⑭ 公開

昭和63年(1988)7月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリアリーレンスルフィドの製造方法

⑯ 特 願 昭61-306577

⑰ 出 願 昭61(1986)12月24日

⑱ 発 明 者	井 上	洋	三重県四日市市別名3丁目5番8号
⑲ 発 明 者	加 藤	利 一	三重県四日市市別名3丁目5番1号
⑳ 発 明 者	江 村	徳 昭	三重県四日市市別名3丁目5番1号
㉑ 出 願 人	東 ソ ー 株 式 会 社		山口県新南陽市大字富田4560番地
㉒ 出 願 人	東ソー・サステイナル		東京都港区赤坂1丁目7番7号
	株式会社		

明 細 書

1 発 明 の 名 称

ポリアリーレンスルフィドの製造方法

(b) 上記(a)の工程で得られたポリマー、カルボン酸のアルカリ金属塩、副生塩類を主成分とする混合物を酸性化し、エタノールで洗浄する工程

(c) 上記(b)のエタノール洗浄液からエタノールを留去し、カルボン酸を回収する工程

2 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 有機アミド溶媒中で一般式

$R(COOH)_n$ (RはC₁~C₂₀の炭素数を有する有機基、nは1以上の整数)で示され、かつ20℃でのエタノールへの溶解度が3g/100ml以上であるカルボン酸をアルカリ金属塩とし、その存在下にジハロ芳香族化合物と硫黄源とを反応させ、ポリアリーレンスルフィドを製造する際に上記反応によって得られる反応混合物から溶媒、ポリアリーレンスルフィド、上記カルボン酸を少なくとも下記の3工程を経て回収することと特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法。

(a) 上記反応混合物から溶媒を回収する工程

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

[産業上の利用分野]

本発明はポリアリーレンスルフィドの製造法に関するものであり、さらに詳しくは高分子量化の助剤として用いたカルボン酸のアルカリ金属塩をカルボン酸として効率よく回収する工程を含むポリアリーレンスルフィドの製造法に関するものである。

ポリフェニレンスルフィドを代表とするポリアリーレンスルフィドは、その優れた耐熱性、耐薬品性を生かして電子機器部材、自動車機器部材として注目を集めている。また、射出成形、押出成形等により各種成型部品、フィルム、シート、織

維等に成形可能であり、耐熱性の要求される分野に幅広く用いられている。

〔従来の技術〕

ポリアリーレンスルフィドの製造法としては、N-メチルピロリドン等の有機アミド溶媒中でジハロ芳香族化合物と硫化ソーダ等の硫黄源とを反応させる方法が特公昭45-3368号に開示されている。

しかし、この方法で得られたポリマーでは分子量が低いため、そのまま射出成形等の用途には使用できず、この低分子量ポリマーを空气中で加熱酸化架橋させることにより、成形加工用途に供されてきたが、この高分子量化ポリマーでも高度の架橋、分岐によるためか押出加工性に劣り、フィルム、繊維への成形が困難であった。

そこで重合反応により高分子量ポリアリーレンスルフィドを得る方法が提案されている。代表的な例としては、特公昭52-12240号に開示されているように重合助剤として $R-COOM$ (R はヒドロカルビル基、 M はアルカリ金属)を

用い、その存在下で重合反応を行う方法である。このようにして得られた高分子量ポリマーは、押出加工性に優れ、フィルム、繊維等への適用性を有する。しかしながら、上記の方法でポリアリーレンスルフィドを高分子量化しようとする、酢酸リチウム等の高価な重合助剤を多量に用いる必要があり、さらに、これらの重合助剤が重合後の処理廃水中に混入してくるため、廃水処理設備に多大な費用を必要とする等の問題点を有している。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、上記の従来のポリアリーレンスルフィドの製法の欠点を解決して高分子量のポリアリーレンスルフィドを公害上の問題なしに安価に製造する方法を提供するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

即ち本発明は有機アミド中で一般式

$R(COOH)_n$ (R は $C_1 \sim C_{20}$ の炭素数を有する有機基、 n は1以上の整数)で示され、かつ20℃でのエタノールへの溶解度が3g/100cc以上であるカルボン酸をアルカリ金属塩とし、

その存在下にジハロ芳香族化合物と硫黄源とを反応させ、ポリアリーレンスルフィドを製造する際に上記反応によって得られる反応混合物から溶媒、ポリアリーレンスルフィド、上記カルボン酸を少なくとも下記の3工程、即ち

(a) 上記反応混合物から溶媒を回収する工程

(b) 上記(a)の工程で得られたポリマー、カルボン酸のアルカリ金属塩、副生塩類を主成分とする混合物を酸性化し、エタノールで洗浄する工程

(c) 上記(b)のエタノール洗浄液からエタノールを留去し、カルボン酸を回収する工程を経て回収することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法に関するものである。以下にその詳細について説明する。

本発明において用いられるカルボン酸は一般式 $R(COOH)_n$ (R は $C_1 \sim C_{20}$ の炭素数を有する有機基、 n は1以上の整数)で示される。

ここで一般式中の R について $C_1 \sim C_{20}$ の炭素数を有する有機基とあるが、これは重合時に不活性

なケトン、アミド、スルホン等を含んでいてもさしつかえなく、またピリジン環、イミダゾール環等 R が複素環式化合物であってもさしつかえないことを意味するものである。このような上記カルボン酸は、アルカリ金属塩とすることで高分子量の重合助剤として用いられ、遊離のカルボン酸の形で回収される。本発明で用いられるアルカリ金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩が好ましいが、特にナトリウム塩が好ましい。また、本発明で使用されるカルボン酸は、回収効率を高めるためエタノールへの溶解度が20℃において3g/100cc以上であることが必要であり、溶解度は大きいほど、容易にエタノール抽出されるため好ましい。

本発明で使用されるカルボン酸の若干の例としては、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、安息香酸、オートルイル酸、m-トリルイル酸、p-トリルイル酸、フェニル酢酸、フェノキシ酢酸、マロン酸、フタル酸、テレフタル酸、1,2,4-トリメリト酸、ピロメリト酸、p-

メトキシ安息香酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、ニコチン酸、ピコリン酸等が挙げられる。これらカルボン酸は、二種類以上の混合物として用いても何らさしつかえない。またこれらカルボン酸のアルカリ金属塩の添加量はジハロ芳香族化合物1モル当り0.05~3モル、好ましくは0.1~2モルが適当である。添加量が少なすぎると高分子化の効果が十分でなく、一方多すぎると反応釜の攪拌が困難になる等不都合が生じ好ましくない。また、上記ピリジンカルボン酸塩の添加時期としては、ジハロ芳香族化合物を加えて重合が開始される以前であればいかなる時期であってもよい。

本発明で使用する重合溶媒としては極性溶媒が好ましく、特に非プロトン系で高温でアルカリに対して安定な溶媒が好ましい。例えばN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチル-ε-カプロラクタム、N-エチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-

ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン等が挙げられるが、中でもN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略す）が最も好ましい。

本発明で使用する硫黄源としては硫化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属とアルカリ金属塩基、硫化水素とアルカリ金属塩基が使用され得るが、硫化アルカリ金属や水酸化アルカリ金属は、水和物の形で使用されてもさしつかえない。またこれら硫黄源はジハロ芳香族化合物の重合系内への添加に先立って系内でその場で調整されてもまた系外で調整されたものを添加してもさしつかえない。ジハロ芳香族化合物を添加して重合を行う前には系内の水分を蒸留等によって除去し、硫黄源1モル当り1.5モル以下にしておくことが好ましい。硫黄源として好ましいものは硫化ナトリウム、水酸化ナトリウムと水酸化ナトリウムの組み合わせ、硫化水素と水酸化ナトリウムの組み合わせが挙げられる。

本発明で使用するジハロ芳香族化合物としては、p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、

o-ジクロロベンゼン、p-ジブロムベンゼン、ジクロロナフタレン、ジブロムナフタレン、ジクロルジフェニルスルホン、ジクロルベンゾフェノン、ジクロルジフェニルエーテル、ジクロルジフェニルスルフィド、ジクロルジフェニル、ジブロムジフェニル、ジクロムジフェニルスルホキシド等が挙げられるが、p-ジハロベンゼンが好ましく、特にp-ジクロロベンゼンが好適である。さらにポリマーの線状性を侵さない範囲において若干量のポリハロ芳香族化合物、例えばトリクロロベンゼン、テトラクロロベンゼン、トリクロルナフタレン等を組み合わせて使用することもできる。

重合は200~300℃、好ましくは220~280℃にて0.5~10時間好ましくは1~5時間攪拌下に行われる。本発明において使用されるジハロ芳香族化合物は（硫黄源）：（ジハロ芳香族化合物）（モル比）=1.00:0.95~1.10の範囲が好ましく、溶媒の量は重合中に生成するポリマー量が溶媒に対し5~60wt%、好ましくは10~50wt%となる範囲で使用す

ることができる。

前述したように重合反応により高分子量ポリアリーレンスルフィドを得るためには重合助剤としてアルカリ金属カルボン酸塩を用いればよい。しかしながらこの方法では、高価な重合助剤を多量に必要とすることや、廃水処理設備に多大な費用を要する等の問題点があった。そこで、本発明では重合助剤として用いたアルカリ金属カルボン酸塩をカルボン酸として回収することにより、上記欠点を解決し、安価に高分子量ポリアリーレンスルフィドを製造する方法を見出したので、以下にカルボン酸の回収工程について詳細に説明する。回収工程は、少なくとも下記の3工程を含むことを特徴とするものである。

(a) 重合後、反応混合物から溶媒を回収する工程

重合溶媒をポリマー、カルボン酸塩、副生塩類と分離し、回収する工程である。回収方法としては、反応混合物を減圧下加熱して溶媒を蒸留回収する方法や重合溶媒を溶解し、且つカルボン酸塩や副生塩類を溶解しないような溶剤を

反応混合物へ添加し濾過することにより溶媒を回収する方法や、これら2つの方法を組み合わせた方法等が上げられる。上記濾過回収法によって使用され得る溶剤の若干の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジフェニルエーテル、メチルイソブチルケトン、モノクロルベンゼン等が上げられる。

(b) 上記(a)の工程で得られたポリマー、カルボン酸のアルカリ金属塩、副生塩類を主成分とする混合物を酸性化し、エタノールで洗浄する工程

この工程は、重合助剤であるカルボン酸のアルカリ金属塩を酸性化することにより遊離のカルボン酸としエタノールに溶解させ、ポリマーやNaClの副生塩類から分離する工程である。言い換えれば、ポリマー、カルボン酸のアルカリ金属塩、副生塩類を主成分とする混合物を酸性条件下エタノール抽出することにより、カルボン酸を回収する工程である。

(c) 上記(b)のエタノール洗浄液からエタノール

を留去し、カルボン酸を回収する工程

この工程は、カルボン酸が溶解しているエタノールからエタノールを分離しカルボン酸を単離する工程である。単離されたカルボン酸はアルカリ金属水酸化物等と反応させることによりカルボン酸のアルカリ金属塩とし、重合助剤として再使用される。また分離したエタノールについても、工程(b)に戻し、再使用することが可能である。

一方、カルボン酸回収後のポリマーと副生塩から成る混合物からのポリマーの単離は、この混合物を水洗または熱水洗浄をくり返し行って副生塩を除去することにより達成される。

本発明の方法により製造されるポリアリーレンスルフィドの具体例としては、ポリ(p-フェニレンスルフィド) $\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-S)}_n$ が代表例として挙げられるが、他にもポリフェニレンスルフィドスルホン $\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-S)}_n$ 、ポリフェニレンスルフィドケトン $\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-CO-C}_6\text{H}_4\text{-S)}_n$ 、ポリフェニレンスルフィドエーテル $\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-S)}_n$ 、

ポリビフェニレンスルフィド $\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-S)}_n$ や、これら繰り返し単位を二つ以上含んだ共重合体も挙げられる。

このようにして得られたPPSは、高分子量化されているため、射出成形のみならず、繊維、フィルム、パイプ等の押出成形品として用いるのに好適である。また必要に応じてガラス繊維等の補強用充てん剤や炭酸カルシウム、タルク、マイカ等の無機充てん剤や顔料等を配合することもできる。

[実施例]

以下本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例中で製造したポリアリーレンスルフィドの溶融粘度の測定は、高化式フローテスター(ダイス: $\phi = 0.5\text{ mm}$, $L = 2\text{ mm}$)により、300℃、10g荷重で測定した。

実施例1

500ml容量のSUS316ステンレス鋼からなるオートクレーブに硫化ソーダ Na_2S ・ $2.7\text{H}_2\text{O}$ 0.612モル、ニコチン酸ナトリウム0.184モル、NMP150mlを入れ窒素気流下攪拌して220℃まで昇温し、22.7gの主に水から成る留出液を留去した。系を170℃まで冷却した後、p-ジクロルベンゼン0.6モルをNMP50mlとともに添加し、窒素気流下に系を封入、昇温して230℃で2時間、265℃で2時間重合を行った。重合終了後、冷却し、反応混合物をエバポレーターに移し、減圧下加熱してNMPを留去した。この蒸留残渣にエタノール500mlを加え硫酸でpH3に調節し、80℃で30分間攪拌した後、濾過し、固形分については再びエタノールを添加し、酸性条件下で140℃、1時間洗浄し濾過した。この固形分からエタノールを蒸発させた後、温水で洗浄を繰り返し乾燥することによりポリマーを単離した。得られたポリマーの収率は94%、溶融粘度は

118 Pa・sであった。

一方、1回目および2回目のエタノール洗浄をエバポレーターに移し、減圧下加熱してエタノールを留去した。蒸留残渣はさらに加熱乾燥し、完全にエタノールを除去し単離した。得られた固形分はニコチン酸を主成分とするものであり、収量25.9g、純度85%で、回収率は97%であった。

実施例2

実施例1で得られた回収ニコチン酸25.9g（純度85%、0.179モル相当）と水酸化ナトリウム0.179モルを水70ccに溶解させ、還流下30分反応させた後、水を留去し、ニコチン酸ナトリウムを主成分とする固形物を得た。この固形物をニコチン酸ナトリウム0.184モルのかわりに用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。得られたポリマーの収率は95%、溶融粘度114 Pa・sであった。

している。

比較例2

エタノール抽出時に酸性化せずに回収したことを除いて実施例1と同様の操作を行った。回収されたニコチン酸ナトリウムは収量12.1g、純度84%で回収率38%と低く、酸性化してカルボン酸のアルカリ金属塩を遊離のカルボン酸とし、エタノールへの溶解性を向上させる工程が必須であることを示している。

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明により重合助剤を効率良く、回収、再利用することができる。

特許出願人 東洋曹達工業株式会社

実施例3

ニコチン酸ナトリウム0.184モルのかわりにフタル酸ナトリウム0.184モルを用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。

得られたポリマーの収率は94%、溶融粘度は82 Pa・sであった。

一方、回収されたフタル酸は収量33.0g、純度88%で回収率95%であった。

比較例1

エタノールへの溶解度の低いイソフタル酸（20℃で1.5g/100cc）を用い、そのナトリウム塩0.184モルをニコチン酸ナトリウム0.184モルのかわりに添加したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。

得られたポリマーの収率は94%、溶融粘度は70 Pa・sであった。

一方、回収されたフタル酸は収量18.0g、純度83%で回収率49%と低く、カルボン酸への溶解性が低いと効果的な回収ができないことを示

手続補正書

昭和62年 2月17日

特許庁長官 黒田 明雄殿

1 事件の表示

昭和61年特許願第306577号

2 発明の名称

ポリアリーレンスルフィドの製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所〒748 山口県新南陽市大字富田4560番地

名称 (330) 東洋曹達工業株式会社

代表者 山口 敏明

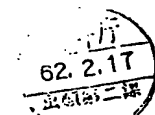
(連絡先) 〒107 東京都港区赤坂1丁目7番7号

東洋曹達工業株式会社 特許情報部

電話番号(505)4471

4 補正命令の日付

自 発



5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

昭和62年12月3日

6 補正の内容

- (1) 明細書7頁15行に記述の、「非プロトン系」を「非プロトン性」と訂正する。
- (2) 同9頁6行に記述の、「ジクロムジフェニルスルホキシド」を「ジクロルジフェニルスルホキシド」と訂正する。
- (3) 同9頁14行に記述の、「好ましくし」を「好ましくは」と訂正する。

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1 事件の表示

昭和61年特許願第 306577 号

2 発明の名称

ポリアリーレンスルフィドの製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 〒746 山口県新南陽市大字富田4560番地

名称 (330) 東ソー株式会社

代表者 山口 敏 明

(連絡先) 〒107 東京都港区赤坂1丁目7番7号

東ソー株式会社 特許情報部

電話番号 (505) 4471

4 補正命令の日付

自 発

5 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄および発明の詳細な説明の欄



6 補正の内容

- (1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
- (2) 明細書4頁下から5行～5頁1行に記載の「即ち本発明は……その存在下に」を「即ち本発明は一般式 $R(COOH)_n$ (R は $C_1 \sim C_{20}$ の炭素数を有する有機基、 n は1以上の整数) で示され、かつ20℃でのエタノールへの溶解度が3g/100ml以上であるカルボン酸のアルカリ金属塩の存在下に有機アミド溶媒中で」と訂正する。
- (3) 同7頁10行に記載の「ピリジンカルボン酸塩」を「カルボン酸塩」と訂正する。
- (4) 同15頁2行に記載の「エタノール洗浄」を「エタノール洗浄液」と訂正する。
- (5) 同16頁下から2行に記載の「カルボン酸への」を「カルボン酸の」と訂正する。

2 特許請求の範囲

- 1) 一般式 $R(COOH)_n$ (R は $C_1 \sim C_{20}$ の炭素数を有する有機基、 n は1以上の整数) で示され、かつ20℃でのエタノールへの溶解度が3g/100ml以上であるカルボン酸のアルカリ金属塩の存在下に有機アミド溶媒中でジハロ芳香族化合物と硫黄源とを反応させ、ポリアリーレンスルフィドを製造する際に上記反応によって得られる反応混合物から溶媒、ポリアリーレンスルフィド、上記カルボン酸を少なくとも下記の3工程を経て回収することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法。
 - (a) 上記反応混合物から溶媒を回収する工程
 - (b) 上記(a)の工程で得られたポリマー、カルボン酸のアルカリ金属塩、副生塩類を主成分とする混合物を酸性化し、エタノールで洗浄する工程
 - (c) 上記(b)のエタノール洗浄液からエタノールを留去し、カルボン酸を回収する工程